

PCT/EP 93/07/000
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 05 NOV 1999
WIPO PCT

Bescheinigung

#3
09/856190

EP 93 / 7708

Die Wacker-Chemie GmbH in München/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Minderung der Geruchsemission wässriger Schutzkolloid-stabilisierter Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisat-dispersionen"

am 19. November 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 F, C 08 L und C 08 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 6. September 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Agurko

Aktenzeichen: 198 53 421.3

Verfahren zur Minderung der Geruchsemission wässriger Schutzkolloid-stabilisierter Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisatdispersionen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minderung der Geruchsemission von wässrigen Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisatdispersionen sowie von Redispersionspulvern, die durch Trocknung derartiger Polymerisatdispersionen erhältlich sind.

10

Wässrige Polymerdispersionen auf der Basis von Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisat-Dispersionen und daraus, in der Regel durch Sprühtrocknung hergestellte Redispersionspulver, finden vor allem im Baubereich als Vergütungsmittel in zementären und nicht-zementären, pulverförmigen Fertigmischungen Verwendung. Ein Problem derartiger Dispersionen und Redispersionspulver besteht darin, daß sie in der Regel noch flüchtige geruchssensitive Bestandteile wie z.B. Mercaptane, die als Molekulargewichtsregler bei der Polymerisation dienen, Ammoniak, der zur Neutralisation verwendet wird, Restmonomere, nicht-polymerisierbare Verunreinigungen der Monomere, flüchtige Reaktionsprodukte der Monomere, die unter den Reaktionsbedingungen gebildet werden, sowie flüchtige Abbauprodukte der Polymere enthalten. Der resultierende Geruch wird sowohl von den Herstellern, als auch von den Verbrauchern als unangenehm empfunden, weshalb ein Bedarf an desodorierten wässrigen Polymerdispersionen besteht.

20

Bekanntlich werden Polymerisatdispersionen durch physikalische oder chemische Nachbehandlung desodoriert. Als physikalische Verfahren sind beispielsweise destillative Verfahren, insbesondere die Wasserdampfdestillation, sowie das Abstreifen mit inerten Gasen zu nennen, wie sie beispielsweise in der EP-A 327006 erwähnt sind. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß viele Dispersionen für diese Art der Desodorierung nicht hinreichend stabil sind, so daß Koagulatbildung auftritt, was eine aufwendige Filtration vor der weiteren Verwendung zur Folge hat. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist, daß es zwar den

30

35

Anteil an flüchtigen Stoffen in der wässrigen Polymerdispersion zu reduzieren vermag, jedoch die Frage der Entsorgung dieser Stoffe offen läßt.

- 5 Es ist auch bekannt, daß Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung von geruchsintensiven Monomeren befreit werden können. Beispielsweise wird in der DE-A 4419518 beschrieben, daß durch radikalische Nachpolymerisation unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, chemisch die Absenkung der Restmonomere
10 erfolgen kann. Die US-A 4529753 beschreibt ein Verfahren, womit der Gehalt an Restmonomeren von wässrigen Polymerisationsdispersionen mittels nach Beendigung der Hauptpolymerisationsreaktion sich anschließender radikalischer Nachpolymerisation durch Einwirkung von besonderen radikalischen Redoxinitiatorsystemen reduziert werden kann. Solche Redoxinitiatorsysteme
15 umfassen wenigstens ein Oxidationsmittel, wenigstens ein Reduktionsmittel sowie ein oder mehrere in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftretende Übergangsmetallionen.
- 20 Nachteilig an den oben empfohlenen Verfahren ist jedoch, daß sie angewendet in geruchsintensiven Polymerdispersionen wie beispielsweise Styrol-Butadien-Dispersionen zwar teilweise den Restmonomergehalt senken können, allerdings den durch Styrol und geruchsintensive Nebenprodukte, beispielsweise Mercaptane, nicht-polymerisierbare Verunreinigungen der Monomere, flüchtige Reaktionsprodukte der Monomere, flüchtige Abbauprodukte der Polymere, bedingten unangenehmen Geruch nicht wirksam zu mindern vermögen.
- 30 Die DE-A 19728997 beschreibt desodorierte wässrige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Zugabe des Zinksalzes der Ricinolsäure und/oder des Zinksalzes der Abietinsäure bzw. analoger Harzsäuren und/oder weiterer Zinksalze anderer gesättigter oder ungesättigter hydroxylierter Fettsäuren mit 16 und
35 mehr C-Atomen. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß sie aufgrund zusätzlicher Elektrolytbelastung die Stabilität der wässrigen Polymerisationsdispersion beeinträchtigt.

Die adsorbierende Wirkung von Adsorbentien hinsichtlich flüchtiger organischer Substanzen ist bekannt. Die WO-A 98/11156 beschreibt ein Verfahren, wonach die Zugabe bereits geringer Mengen (0.1 bis 20 Gew.-% bezogen auf polymere Bestandteile der Dispersion) Aktivkohle in Polymerisatdispersionen die geruchsbildenden flüchtigen Verunreinigungen so stark zu binden mag, daß diese sowohl in den Polymerdispersionen als auch in den unter Verwendung der Polymerisatdispersionen hergestellten Erzeugnissen praktisch nicht mehr wahrgenommen wird. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß für eine wirksame Geruchsminderung die Verweilzeit der Aktivkohle bis zu mehreren Stunden beträgt und anschließend in der Regel (insbesondere für pigmentierte Systeme, z.B. Dispersionsfarben) zur weiteren Verwendung die Dispersion gefiltert werden muß; dies ist sowohl aus ökonomischer Sicht als auch ökologischer Sicht von Nachteil, zumal die Frage der Entsorgung der abfiltrierten kontaminierten Aktivkohle offen bleibt.

Wässrige Schutzkolloid-stabilisierte Styrol-Butadien-Polymerdispersionen sind zweiphasige Systeme, die aus einer wässrigen Phase und einer Polymerphase bestehen. Den geruchsintensiven Bestandteilen stehen sowohl die dispergierten Polymerisatteilchen als auch das wässrige Dispergiermedium als möglicher Aufenthaltsort zur Verfügung. Zwischen diesen beiden Phasen stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Der Nachteil der bekannten Methoden zur Absenkung des Anteils an flüchtigen Bestandteilen wässriger Polymerisatdispersionen besteht nun darin, daß sie im wesentlichen entweder nur das wässrige Dispergiermedium oder nur die Polymerisatteilchen erfassen. Das heißt, eine signifikante Gesamtabenkung des Anteils an flüchtigen Bestandteilen der wässrigen Polymerisatdispersion wird im wesentlichen diffusionskontrolliert erfolgen (wiederholte Einstellung des Verteilungsgleichgewicht), worauf vermutlich die nicht befriedigende Geschwindigkeit der Absenkung des Anteils an flüchtigen Geruchsträger in wässrigen Polymerisatdispersionen bei Anwendung der bekannten Verfahren zurückgeführt werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine Desodorierung sowohl der in der wässrigen Phase als auch der in der Polymerphase befindlichen Geruchsträger erfolgt, wenn gegen Ende der Hauptpolymerisation, dem Reaktionsgemisch Ester von ungesättigten Carbonsäuren zugegeben werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Minderung der Geruchsemission wässriger Schutzkolloid-stabilisierter Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisatdispersionen und daraus durch Trocknung erhältlicher Redispersionspulver durch Emulsionspolymerisation eines Gemisches enthaltend mindestens einen Vinylaromaten und mindestens ein 1,3-Dien in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, daß gegen Ende der Polymerisation, wenn der Gesamtgehalt der wässrigen Polymerisatdispersion an freien Monomeren im Bereich > 0 bis ≤ 20 Gew.-% liegt, 0.01 bis 15.0 Gew.-% ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten Alkylester mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest von einfach ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren zugegeben werden, wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf den Polymerisatgehalt der Dispersion bezogen sind.

Bevorzugt werden die Alkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylmethacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Di-iso-Propylfumarat, Diethylfumarat oder deren Mischungen zugegeben. Besonders bevorzugt ist n-Butylacrylat.

Die genannten Alkylester können als solche oder in wässriger Emulsion zugegeben werden. Die Zugabemenge beträgt bevorzugt 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polymerisatgehalt der wässrigen Polymerdispersion. Die Zugabe erfolgt gegen Ende der Polymerisation, wenn der Gesamtgehalt der wässrigen Polymerisatdispersion an freien Monomeren im Bereich > 0 bis ≤ 20 Gew.-% liegt, oder anders ausgedrückt der Umsatz der gesamten einge-

setzten Monomermenge im Bereich zwischen $\geq 80\%$ und $< 100\%$ liegt. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe, wenn der Gesamtgehalt der wässrigen Polymerisattdispersion an freien Monomeren, bezogen auf den Polymerisatgehalt der Dispersion, bis auf den Bereich 5 bis 15 Gew.-% abgesunken ist, was einem Umsatz von 85 bis 95 % entspricht. Nach der Zugabe der Alkylester wird die Polymerisation solange weitergeführt bis kein Monomerumsatz mehr zu erkennen ist.

10 Geeignete Vinylaromaten sind Styrol und Methylstyrol, vorzugsweise ist Styrol copolymerisiert. Beispiele für 1,3-Diene sind 1,3-Butadien und Isopren, bevorzugt wird 1,3-Butadien. Im allgemeinen enthalten die Copolymerisate 20 bis 80 Gew.-% Vinylaromat und 20 bis 80 Gew.-% 1,3-Dien, wobei gegebenenfalls noch
15 weitere Monomere enthalten sein können, und sich die Angaben in Gewichtsprozent jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren.

Beispiele für weitere Monomere sind Vinylaromaten und 1,3-Dienen copolymerisierbare Monomere wie Ethylen, Vinylchlorid,
20 (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen oder Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen oder Hilfsmonomere wie ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere oder nachvernetzende Comonomere, epoxidfunktionelle Comonomere, siliciumfunktionelle Comonomere, Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen. Geeignete Comonomere und Hilfsmonomere sind
30 beispielsweise in der PCT-Anmeldung PCT/EP98/06102 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung Teil dieser Anmeldung sein soll.

Die Herstellung nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren,
35 erfolgt bei 40°C bis 100°C, vorzugsweise 60°C bis 90°C. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen, beispielsweise Hydroperoxide wie

tert.-Butylhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril, anorganische Initiatoren wie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Natriumhydroxymethansulfinat, Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Die Stabilisierung des Polymerisationsansatzes erfolgt mittels Schutzkolloiden, vorzugsweise ohne zusätzliche Emulgatoren. Geeignete Schutzkolloide, sind vollverseifte und teilverseifte Polyvinylacetate. Geeignet sind auch teilverseifte, hydrophobierte Polyvinylacetate, wobei die Hydrophobierung beispielsweise durch Copolymerisation mit Isopropenylacetat, Ethylen oder Vinylestern von gesättigten alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen erfolgen kann. Weitere Beispiele sind Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)-acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere, Dextrine wie Gelbdextrin.

Bevorzugt werden die genannten teilverseiften Polyvinylacetate und teilverseiften, hydrophobierten Polyvinylacetate. Besonders bevorzugt werden teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol%, und einer Höpplerviskosität (4 %-ige wässrige Lösung, DIN 53015, Methode nach Höppler bei 20°C) von 1 bis 30 mPas, vorzugsweise 2 bis 15 mPas.

Die Schutzkolloide werden im allgemeinen in einer Menge von insgesamt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, bei der Polymerisation zugesetzt. Vorzugsweise wird der Schutzkolloid-Anteil dabei teilweise vorgelegt und teilweise nach Initiierung der Polymerisation zudosiert. Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Ein geeignetes Herstellungsverfahren ist beispielsweise in der PCT-Anmeldung PCT/EP98/06102 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung Teil dieser Anmeldung sein soll. Die damit erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 65 Gew.-%.

Zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver werden die wässrigen Dispersionen getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 70°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt. Die Verdüsung ist in der PCT-Anmeldung PCT/EP98/06102 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung Teil dieser Anmeldung sein soll.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Desodorierung der Geruchsemittenten sowohl in der wässrigen als auch in der Polymerphase der Dispersion stattfindet. Vorteilhafterweise reichen dennoch bereits geringe Mengen an Carboxylsäureester für eine desodorierende Wirkung aus, so daß die anwendungstechnischen Eigenschaften der wässrigen Polymerdispersion durch den Zusatz im allgemeinen nicht beeinträchtigt wird. Es wird ebenso weder die Stabilität der dispersiven Verteilung noch die Eignung der Dispersion für eine anschließende Sprühtrocknung beeinträchtigt.

Die Polymerdispersionen und die daraus durch Trocknung hergestellten Dispersionspulver mit verringerter Geruchsemission können in üblicher, dem Fachmann bekannten Weise zu technischen Produkten, wie z.B. als Rezepturbestandteil in Verbindung mit anorganischen, hydraulisch abbindenden Bindemitteln in Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Fugenmörtel, Gips und Farben sowie als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel und Klebemittel sowie als Beschichtungs- und Bindemittel für Textilien und Papier eingesetzt werden.

Die im folgenden aufgeführten Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiel 1:

In einem Rührautoklaven mit ca. 16 l Inhalt wurden 3.41 l entionisiertes Wasser und 3.85 kg einer 20 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines teilverseiften Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 88 Mol%, einer Höpplerviskosität der 4 %-igen Lösung von 4 mPas (DIN 53015, Methode nach Höppler bei 20°C), vorgelegt. Der pH-Wert wurde mit 10 Gew.-%iger Ameisensäure auf 4.0 bis 4.2 eingestellt. Anschließend wurde evakuiert, mit Stickstoff gespült, erneut evakuiert und ein Gemisch aus 4.56 kg Styrol, 2.45 kg 1.3-Butadien und 48.1 g tert.-Dodecylmercaptan eingesaugt. Nach Aufheizen auf 80°C wurde die Polymerisation durch gleichzeitiges Einfahren von zwei Katalysatorlösungen gestartet, von denen die erste aus 197 g entionisiertem Wasser und 66 g einer 40 %-igen wässrigen tert.-Butylhydroperoxidlösung und die andere aus 508 g entionisiertem Wasser und 57 g Natriumformaldehydsulfoxylat bestand. Die Dosierung der Peroxidlösung erfolgte mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 44 ml/h, die Natriumformaldehydsulfoxylat-Lösung wurde mit 94 ml/h zudosiert. 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn waren die vorgelegten Monomere zu 87 % umgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt begann die Dosierung von 315 g Butylacrylat mit einer Rate von 630 g/h. 2 Stunden nach Beendigung der Butylacrylatdosierung wurden die Initiator dosierungen gestoppt,

der Reaktorinhalt auf 50°C abgekühlt und noch eine Stunde im Vakuum gerührt.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 490 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 49.3 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3200 mPas aufwies.

400 Gew.-Teile der Dispersion wurden mit 200 Gew.-Teilen einer 10.3 Gew.-%-igen Lösung eines Polyvinylalkohols (teilverseiftes Polyvinylacetat, Hydrolysegrad 88 Mol%, Viskosität der 4 %-igen Lösung 13 mPas), 0.84 Gew.-Teilen Entschäumer und 135 Gew.-Teilen Wasser versetzt und gründlich gemischt. Die Dispersion wurde durch eine Zweistoffdüse versprüht. Als Verdüsungskomponente diente auf 4 bar vorgepreßte Luft, die gebildeten Tropfen wurden mit auf 125°C erhitzter Luft im Gleichstrom getrocknet.

Das erhaltene trockene Pulver wurde mit 10 % handelsüblichem Antiblockmittel (Gemisch aus Calcium-Magnesium-Carbonat und Magnesiumhydrosilikat) versetzt.

20 Beispiel 2:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Methylacrylat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 512 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 50.2 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 2750 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Beispiel 3:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Ethylacrylat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 550 nm, die bei

einem Festkörpergehalt von 50.9 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3950 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

5

Beispiel 4:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g 2-Ethylhexylacrylat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

10

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 635 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.6 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3750 mPas aufwies.

15

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Beispiel 5:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Methylmethacrylat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

20

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 489 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 52.5 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 6450 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

30

Vergleichsbeispiel 6:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Acrylsäure (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

35

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 946 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 50.5 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 1930 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 7:

5 Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei bei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Methacrylsäure (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

10 Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 865 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.1 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 2450 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

15

Beispiel 8:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei bei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Di-iso-propylfumarat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

20 Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 564 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.3 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 4210 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Beispiel 9:

30 Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei bei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Diethylfumarat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

35 Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 652 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 52.1 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3750 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 10:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Fumarsäuremonoethylester (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 856 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.1 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 4750 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 11:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei auf die Zugabe von Butylacrylat verzichtet wurde.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 489 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.3 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3970 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Prüfung der Polymerpulver:

Beurteilung des Geruchs an Dispersionsfilmen von Redispersionen der Dispersionspulver

Zur Herstellung der Filme wurde durch Redispergieren der hergestellten Dispersionspulver in Wasser eine ca. 30 %-ige Dispersion erzeugt. Als Referenzsubstanz diente eine 30 %-ige wässrige Redispergierung des Dispersionspulver aus dem Vergleichsbeispiel.

Die Dispersionen wurden zur Erzeugung von Filmen auf eine Silikonkautschukplatte gegossen und anschließend 24 Stunden bei 23°C getrocknet. Die so erhaltenen Filme vom Format 15 cm x 10 cm wurden in eine auf 75°C vorgeheizte 250ml-Weithalsglasflasche mit Schraubdeckel gefüllt und 5 Minuten in einen auf 75°C geheizten Trockenschrank gestellt. Anschließend ließ man

auf Raumtemperatur abkühlen und den Geruch von acht Testpersonen anhand einer Notenskala von 1 bis 6 (Geruchsintensität) beurteilen. Die Ergebnisse der Geruchsprüfung sind in Tabelle 1 wiedergegeben:

5

Tabelle 1: Ergebnisse der Geruchsprüfung.

Beispiel	1	2	3	4	5	V6	V7	8	9	V10	V11
Intensität =>											
Testperson 1	1	4	2	1	3	4	3	3	3	5	6
Testperson 2	2	3	3	2	2	5	3	3	3	6	6
Testperson 3	1	3	2	2	3	5	4	1	4	4	6
Testperson 4	1	4	4	1	4	2	3	3	3	5	5
Testperson 5	1	5	2	3	3	6	5	2	4	6	6
Testperson 6	2	3	3	1	2	5	3	1	2	4	4
Testperson 7	1	2	2	2	3	4	3	2	4	5	6
Testperson 8	2	5	3	1	2	3	4	3	3	4	6

10

Die Ergebnisse von Tabelle 1 zeigen, daß mit der erfindungsgemäßen Vorgehensweise zur Desodorierung von Polymerdispersionen und Dispersionspulver eine deutliche Verminderung der Geruchsbelästigung erhalten wird.

Bestimmung des Absitzverhaltens der Pulver (Röhrenabsitz):

20

Zur Bestimmung des Absitzverhaltens wurden jeweils 50 g des Dispersionspulvers in 50 ml Wasser redispersiert, danach auf 0.5 % Festgehalt verdünnt und die Absitzhöhe an Feststoff von 100 ml dieser Redispersion in eine graduierte Röhre gefüllt und das Absetzen nach 1 Stunde und 24 Stunden gemessen. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Bestimmung der Blockfestigkeit:

25

Zur Bestimmung der Blockfestigkeit wurde das Dispersionspulver in ein Eisenrohr mit Verschraubung gefüllt und danach mit einem Metallstempel belastet. Nach Belastung wurde im Trockenschrank 16 Stunden bei 50°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde das Pulver aus dem Rohr entfernt und die Blockstabilität qualitativ durch Zerdrücken des Pulver bestimmt. Die Blockstabilität wurde wie folgt klassifiziert:

1 = sehr gute Blockstabilität

5 2 = gute Blockstabilität

3 = befriedigende Blockstabilität

4 = nicht blockstabil, Pulver nach Zerdrücken nicht mehr rieselfähig.

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

10

Tabelle 2:

Beispiel	Röhrenabsatz 1 h/24 h [cm]	Blockfestigkeit
1	0.1 / 0.5	1
2	0.1 / 0.6	1
3	0.2 / 0.8	2
4	0.6 / 1.3	3
5	0.2 / 0.6	1
V 6	0.1 / 0.3	2
V 7	0.1 / 0.4	1
8	0.5 / 0.9	2
9	0.6 / 1.3	2
V 10	0.3 / 0.9	2
V 11	0.1 / 0.5	1

15 Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß im allgemeinen die Pulverqualität durch die desodorierende Behandlung nicht in Mitleidenschaft gezogen wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Minderung der Geruchsemission wässriger Schutzkolloid-stabilisierter Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisatdispersionen und daraus durch Trocknung erhaltlicher Redispersionspulver durch Emulsionspolymerisation eines Gemisches enthaltend mindestens einen Vinylaromaten und mindestens ein 1,3-Dien in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, daß gegen Ende der Polymerisation, wenn der Gesamtgehalt der wässrigen Polymerisatdispersion an freien Monomeren im Bereich > 0 bis ≤ 20 Gew.-% liegt, 0.01 bis 15.0 Gew.-% ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten Alkylester mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest von einfach ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren zugegeben werden, wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf den Polymerisatgehalt der Dispersion bezogen sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Alkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure zugegeben werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Ester aus der Gruppe umfassend Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylmethacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Di-isopropylfumarat, Diethylfumarat zugegeben werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 20 bis 80 Gew.-% Styrol und 20 bis 80 Gew.-% 1,3-Butadien, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Monomere, copolymerisiert werden.

Zusammenfassung:

Verfahren zur Minderung der Geruchsemission wässriger Schutz-
kolloid-stabilisierter Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisat-
5 dispersionen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Minderung der
Geruchsemission wässriger Schutzkolloid-stabilisierter Vinyla-
romat-1,3-Dien-Copolymerisatdispersionen und daraus durch
10 Trocknung erhältlicher Redispersionspulver durch Emulsionspo-
lymerisation eines Gemisches enthaltend mindestens einen Viny-
laromaten und mindestens ein 1,3-Dien in Gegenwart von einem
oder mehreren Schutzkolloiden und gegebenenfalls Trocknung der
damit erhaltenen Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet,
15 daß gegen Ende der Polymerisation, wenn der Gesamtgehalt der
wässrigen Polymerisatdispersion an freien Monomeren im Bereich
> 0 bis \leq 20 Gew.-% liegt, 0.01 bis 15.0 Gew ein oder mehrere
Monomere aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten Al-
kylester mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest von einfach unge-
20 sättigten Mono- oder Dicarbonsäuren zugegeben werden, wobei
die Angaben in Gew.-% jeweils auf den Polymerisatgehalt der
Dispersion bezogen sind.

THIS PAGE BLANK (uspto)